

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

Ricardo Bortoletto Santos¹; Cauê Ribeiro de Oliveira²

¹ Instituto de Química de São Carlos, USP, ricbortolettosantos@hotmail.com; ²Embrapa Instrumentação, caue.ribeiro@embrapa.br

Projeto Componente: PC5 Plano de Ação: PA2

Resumo

Os herbicidas apresentam grande importância na produtividade agrícola, por eliminar pragas nas lavouras que competem com as culturas, assim, os sistemas de liberação controlada visam, principalmente, minimizar os impactos ambientais. Neste trabalho avaliou-se o sistema de liberação nano estruturado, a partir do carvão ativado, para herbicidas triazínicos. Para obter o composto para liberação, utilizou-se PVA como aglomerante para o processo de prensagem; e para os ensaios de liberação utilizou-se uma solução de água/metanol (50% v/v). Notando que a quantidade total liberada é inferior de acordo com o aumento do PVA na composição.

Palavras-chave: Biotecnologia, nanotecnologia, carvão ativado, ametrina, liberação controlada de pesticida.

Introdução

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez mais de uma agricultura altamente produtiva, de modo que há proporcionalidade com o uso de defensivos agrícolas. Dentro desse contexto, é importante o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada para estas substâncias no ambiente, visando um aumento de sua eficiência, redução de custos na aplicação e minimização de impactos ambientais.

O processo de adsorção do carvão ativado tem sido utilizado como um eficaz método para remover pesticidas residuais e outros produtos químicos em tratamento de água de abastecimento e no tratamento de efluentes industriais, devido à alta porosidade do carvão ativado. Isso, porque o carvão apresenta forma microcristalina, não grafitica, que sofre um processamento para aumentar a porosidade interna, se assemelhando a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e, assim, sucessivamente. Com isso, pretende-se desenvolver e avaliar novos sistemas de liberação nano estruturados, a partir do carvão ativado, para liberação controlada de herbicidas triazínicos.

Dentre os herbicidas dessa classe a ametrina foi escolhida para a formação do nanocompósito, devido sua grande utilização mundial no controle de pragas, e em especial no Brasil, no controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar (PRATA et al., 2001). E, também, por apresentar propriedades físico-químicas que lhe confere uma

elevada persistência no ambiente, podendo persistir por até seis meses no solo (COSTA, 1992).

Materiais e métodos

O trabalho foi dividido em três etapas, onde:
(i) obtenção de um nanocompósito/herbicida, observando a quantidade máxima adsorvida pelo material;
(ii) preparação de pastilhas com o auxílio de PVA, estudando a relação entre a força de prensagem e porcentagem de PVA utilizado (2%, 5% e 10%);
(iii) execução dos ensaios de liberação do herbicida em água para verificar a influência da força de prensagem;
(iv) Ensaios em solução água/metanol (50% v/v), para avaliar a influência da porcentagem de PVA.

Os ensaios de liberação foram conduzidos em béquer de 250 mL contendo a solução, de modo que imerso neste estava um béquer menor contendo a pastilha de carvão com o material adsorvido, sendo o sistema mantido sob agitação constante e temperatura ambiente. E os resultados foram analisados por meio de Espectrometria UV-vis (400-200 nm).

Resultados e discussão

A Fig. 1 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado utilizado como base para a formação do composto de liberação. Observa-se que esse material apresenta partículas finas, que se aglomeram formando poros, além de possuir superfície rugosa. Essa característica, esperada

para o material, é desejável para aumentar a quantidade do herbicida a ser carregado na amostra. No entanto, a alta rugosidade pode comprometer a dessorção do princípio ativo. Esse resultado é confirmado pela medida de área superficial, obtida por fisissorção de N₂ seguindo a metodologia BET (LETTERMAN, 1999). Assim, obteve-se um valor de área de 720,88 m².g⁻¹, resultado muito elevado quando comparado a outros materiais (permitindo alta área de interação com o defensivo agrícola).

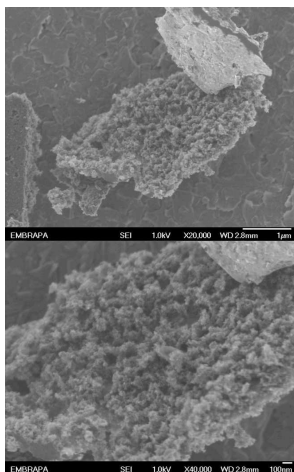


Fig. 1: Imagens de MEV do carvão ativado utilizado nos experimentos.

Para determinação da quantidade máxima de herbicida a ser carregada no composto por adsorção, determinou-se a concentração do sobrenadante na solução de ametrina utilizada para adsorção no carvão ativado, através de espectroscopia UV-visível na faixa de 400 a 200 nm, e subtraiu-se esse valor da concentração inicial de ametrina da solução. Os resultados são apresentados na Tab. 1. Deve-se ressaltar que a presença de adjuvantes na ametrina comercial pode influenciar na adsorção do herbicida pelo carvão ativado, e, portanto, para obter uma relação entre o herbicida e o material, pesou-se a massa utilizada de carvão e determinou-se tal relação, também apresentada na Tab. 1.

Tab. 1: Concentração máxima adsorvida pelo carvão ativado.

Conc. Sobrenadante (ppm)	Conc. Adsorv. (ppm)	Massa final (g)	Concentração máxima adsorvida (g _{ametrina} g ⁻¹ carvão)
866,77	9133,23	0,2611	8,75
947,74	9052,26	0,2506	9,03
1076,64	8923,36	0,2512	8,88
1410,09	8589,91	0,2504	8,58
1034,67	8965,33	0,2619	8,56

A partir da análise da adsorção da ametrina comercial, nota-se que a concentração máxima

adsorvida pelo carvão ativado é em torno de 8,76 g_{ametrina} por g_{carvão ativado}, sendo esse valor reflexo da elevada área superficial, que aumenta a área de contato favorecendo tal processo.

A fim de determinar a interação da ametrina com o carvão ativado, os materiais foram submetidos a análise termogravimétrica, como visto na Fig. 2a. Nota-se que a ametrina pura tem seu principal processo de perda de massa a 224°C, provavelmente relacionada à degradação do composto e observada pela curva derivada da perda de massa (Fig. 2b). O carvão ativado oxida a 534°C, sendo também este seu principal processo, responsável por cerca de 90% de perda de massa. No entanto, nota-se que, na adsorção da ametrina no carvão ativado, houve ganho na estabilidade em ambos os processos de perda de massa, sendo as temperaturas de degradação da ametrina e do carvão ativado deslocados para 361 e 600°C, respectivamente. Esta variação indica a forte adsorção do composto no carvão ativado, e justifica os altos valores de adsorção anteriormente vistos.

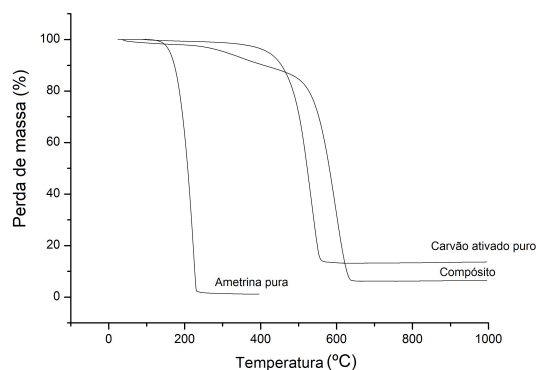


Fig. 2a: Análise térmica (TG) dos materiais puros e do nanocomposto.

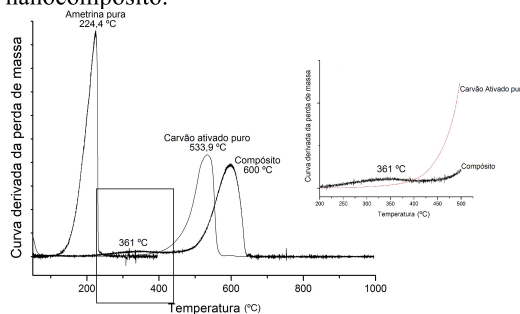


Fig. 2b: Curva da derivada da análise térmica (DTG) dos materiais puros e do nanocomposto.

Para obter o composto de liberação controlada, utilizou-se PVA como aglomerante, visto que esse polímero é conhecido por sua capacidade de hidratação e intumescimento. Portanto, pretendeu-se que o PVA fosse uma barreira à rápida liberação do herbicida,

controlando a penetração da água, e conseqüentemente, a velocidade de liberação. Após homogeneização em diferentes teores de PVA, o material foi prensado para obter-se o dispositivo de liberação propriamente dito.

A Fig. 3 mostra os valores de liberação do herbicida em água para diferentes pressões de compactação utilizadas na composição com 5% em massa de PVA. Os resultados mostram que a variação na pressão de compactação não segue um padrão definido para a taxa de liberação. É possível que, com baixas pressões de compactação, haja segregação do PVA, tornando o material pouco homogêneo. No entanto, deve-se notar que a quantidade liberada varia pouco com o tempo para todos os casos.

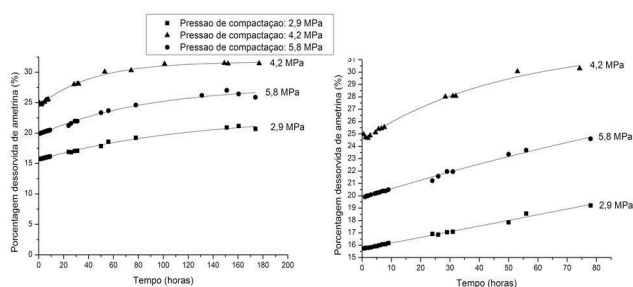


Fig. 3: Estudo da liberação em relação à força de prensagem – curva da liberação total (a) e da liberação inicial (b).

Considerando-se a baixa solubilidade da ametrina em água, pode-se relacionar esta quantidade à ametrina fracamente ligada ou alocada em poros da estrutura do compósito. É importante notar que as pastilhas obtidas com pressão da ordem de 5,8 MPa resultaram em pastilhas mais resistentes e de mais fácil manuseio, definindo-se desta forma esta condição de trabalho.

Para garantir a completa solubilização da ametrina no experimento de liberação e, conseqüentemente, avaliar corretamente o comportamento dos compósitos, utilizou-se solução de água/metanol 50% v/v, devido à solubilidade da ametrina em metanol ser maior que em água (aproximadamente 510 g.L^{-1}).

Observa-se na Fig. 4 que a variação do teor de PVA tem, nesse caso, correlação direta com o perfil de liberação, principalmente nas primeiras horas. Nota-se que a quantidade total liberada é inferior de acordo com o aumento do PVA na composição, o que indica que o polímero impede a saída imediata do herbicida. De fato, nota-se também que nas primeiras horas de ensaio, o aumento do PVA reduziu a liberação inicial, no entanto sem modificar sensivelmente a taxa de

liberação – o que indica que o comportamento de dessorção do carvão ativado é mais influente para estes compósitos que o efeito do PVA.

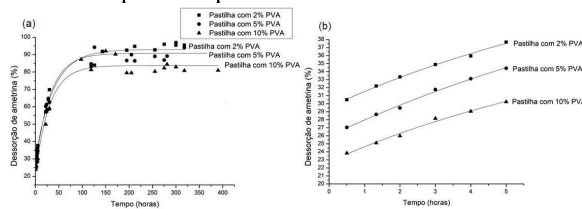


Fig. 4: Estudo da liberação em relação à porcentagem de PVA – curva da liberação total (a) e da liberação inicial (b).

Conclusões

Os testes revelaram que a utilização do PVA altera o comportamento de liberação do carvão ativado, de modo que o aumento do PVA reduz a liberação inicial, devido à capacidade de hidratação e intumescimento do polímero. Também, pode-se verificar que a pressão de compactação não segue um padrão definido para a taxa de liberação, sendo possível a ocorrência de segregação do PVA, tornando, o material pouco homogêneo, além de que a quantidade liberada varia pouco com o tempo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa. Agradecimento especial à Embrapa Instrumentação pelo apoio e auxílio.

Referências

- COSTA, M. A. Biodegradação de 14C-ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico. 1992. 107 p. Dissertação (Mestrado em) – ESALQ, Piracicaba, 1992.
- LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, c1999.
- PRATA, F; LAVORENTI, A; BORGES, J; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.